

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:
 Margareth Nupen, tel. 73 55 96 42
 Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67

EKSAMEN I SIF4048 KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Tirsdag 13. august 2002
 kl. 09.00 - 15.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator
 Rottmann: Matematisk formelsamling

To ark med uttrykk og formler samt nomenklatur for organiske forbindelser er vedlagt.

Sensuren faller 2. september 2002.

Oppgave 1

En partikkel med masse m beveger seg i et éndimensjonalt potensial $V(x)$, som foreløpig er uspesifisert. Ved $t = 0$ prepareres dette systemet i en begynnelsestilstand beskrevet ved bølgefunksjonen

$$\Psi(x, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}.$$

a. Finn (helst uten regning) forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ av partikkelens posisjon ved $t = 0$. Angi den hermiteske operatoren \hat{p}_x som svarer til observabelen p_x (impulsen), og bestem forventningsverdien $\langle p_x \rangle_0$ av impulsen ved $t = 0$.

b. Beregn forventningsverdien $\langle x^2 \rangle_0$ og vis at usikkerheten i partikkelens posisjon ved $t = 0$ er $(\Delta x)_0 = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$.

c. Vis at forventningsverdien av observabelen p_x^2 for en vilkårlig kvadratisk integrerbar tilstand $\Psi(x, t)$ kan skrives på formen

$$\langle p_x^2 \rangle_\Psi = \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\partial\Psi/\partial x|^2 dx.$$

Beregn $\langle p_x^2 \rangle_0$ for begynnelsestilstanden $\Psi(x, 0)$, og finn usikkerheten $(\Delta p_x)_0$. Kontrollér at $(\Delta x)_0$ og $(\Delta p_x)_0$ oppfyller Heisenbergs uskarphetsrelasjon.

d. Anta at partikkelen beveger seg i det harmoniske oscillator-potensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x+a)^2$, der $a > 0$. Bruk Ehrenfests teorem til å finne $\langle x \rangle_t$ og $\langle p_x \rangle_t$ for $t > 0$, og kontrollér at disse størrelsene oppfører seg slik en bør forvente. [Hint: Finn en 2.-ordens diff.-ligning for $\langle p_x \rangle_t$ eller $\langle x+a \rangle_t$.]

e. For $t > 0$ kan bølgefunksjonen for dette systemet skrives på formen

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar},$$

der $\psi_n(x)$ og E_n er de ortonormerte energieigenfunksjonene og de tilhørende energieigenverdiene for den aktuelle oscillatoren. Vis at

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x, 0) dx \quad (\equiv \langle \psi_n, \Psi(0) \rangle) ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Hva er den fysiske tolkningen av koeffisientene c_n ?

Hva kan du si om $\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2$?

f. Bestem koeffisienten c_0 som funksjon av parameteren a , og kontrollér at resultatet er fornuftig i grensen $a \rightarrow 0$.

g. Finn forventningsverdien av energien E for dette systemet, og kontrollér at også dette resultatet er fornuftig i grensen $a \rightarrow 0$.

Oppgave 2

For et elektron med masse m_e i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{\hbar^2}{m_e a_0 r}$$

har en for første eksiterte energinivå E_2 fire ortonormerte energiegentilstander av typen $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$:

$$\psi_{200} = R_{20}Y_{00}, \quad \psi_{210} = R_{21}Y_{10} \quad \text{og} \quad \psi_{21\pm 1} = R_{21}Y_{1\pm 1},$$

der

$$R_{20} = (8a_0^3)^{-1/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0} \quad \text{og} \quad R_{21} = (24a_0^3)^{-1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}, \quad \left(a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \right)$$

og Y_{lm} er sfæriske harmoniske:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

a. De fire funksjonene ψ_{200} , ψ_{210} og $\psi_{21\pm 1}$ er simultane egentilstander til dreieimpulsoperatorene

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \text{og} \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

og Hamilton-operatoren for dette systemet,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} + V(r).$$

Hvilke betingelser må disse tre operatorene oppfylle for at det skal eksistere et simultant sett av egenfunksjoner?

Beregn egenverdiene til \hat{L}_z og $\hat{\mathbf{L}}^2$ eksplisitt for tilstanden ψ_{211} (vha operatoruttrykkene ovenfor).

b. Anta at systemet ved $t = 0$ prepareres i den normerte begynnelsestilstanden

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/a_0} \cos \theta.$$

Denne funksjonen kan utvikles i det fullstendige settet av simultane egentilstander til operatorene \hat{L}_z , $\hat{\mathbf{L}}^2$ og \hat{H} . Hvilke kvantetall l og m vil inngå i utviklingen av $\Psi(\mathbf{r}, 0)$?

Det opplyses at denne utviklingen vil inneholde bidrag for alle energieigenverdiene (dvs hele *spektret* til \hat{H}), unntatt grunntilstandsenergien E_1 . Hvorfor inngår ikke grunntilstanden ψ_{100} i utviklingen av $\Psi(\mathbf{r}, 0)$?

c. Med systemet preparert i begynnelsestilstanden $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ er det ved en energimåling en viss sannsynlighet (P_2) for å måle energien E_2 (for første eksiterte energinivå). Finn denne sannsynligheten P_2 .

d. Bidraget fra de bundne tilstandene til forventningsverdien av energien [for tilstanden $\Psi(\mathbf{r}, 0)$] er gitt ved summen

$$\sum_{n=2}^{\infty} E_n P_n,$$

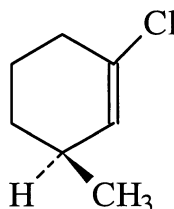
der P_n er sannsynligheten for å måle energien $E_n = E_1/n^2$. Siden energiene E_n er negative, er denne summen nødvendigvis mindre enn null. Samtidig kan det vises at $\langle E \rangle$ er lik null for tilstanden $\Psi(\mathbf{r}, 0)$. Hvordan vil du forklare avviket mellom resultatet $\langle E \rangle = 0$ og den negative summen ovenfor?

Oppgave 3

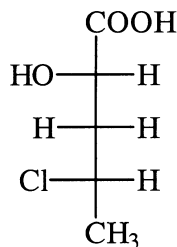
- a.** Gitt følgende bruttoformel: $C_3H_2Cl_2$.
Beregn antall dobbeltbindingsekvivalenter.
Angi strukturene til to konstitusjonsisomere med bruttoformel $C_3H_2Cl_2$.
Strukturene skal ikke ha kirale karbonatomer.

- b.** Redegjør for bensenstrukturen.

- c.** Sett opp IUPAC-navn for (husk å angi stereokjemien):



- d.** Angi stereokjemien etter R/S-systemet:



Framgangsmåten skal vises.

- e.** Illustrér følgende benevnelser med struktureksemppler:

- (i) sekundært amid,
- (ii) tertiær alkohol.

- f.** Hva dannes når CH_3CH_2CHO

- (i) oksideres,
- (ii) reduseres?

— — — * * * — — —

Formler og uttrykk

Vedlegg 1 av 2

Noe av dette kan du få bruk for.

Ehrenfests teorem

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle; \quad \frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \langle -\partial V/\partial x \rangle.$$

Noen integraler

$$\begin{aligned} I_0(\alpha) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}, \\ I_2(\alpha) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} I_0(\alpha) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \alpha^{-3/2}, \\ J(\alpha, \beta) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2 + \beta x} dx = (\pi/\alpha)^{1/2} e^{\beta^2/(4\alpha)}, \\ \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx &= \frac{n!}{\alpha^{n+1}}. \end{aligned}$$

Hermiteske operatorer

For en hermitesk operator \hat{F} er

$$\int (\hat{F}\Psi_1)^* \Psi_2 d\tau = \int \Psi_1^* \hat{F}\Psi_2 d\tau$$

for vilkårlige, kvadratisk integrerbare funksjoner Ψ_1 og Ψ_2 .

Standard éndimensjonal harmonisk oscillator ($V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_n(x) &= \hbar\omega(n + \frac{1}{2})\psi_n(x), \quad n = 0, 1, 2, \dots; \\ \langle \psi_n, \psi_k \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_k(x)dx = \delta_{nk}; \\ \psi_n(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad \xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}; \\ H_0(\xi) &= 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2. \end{aligned}$$

Sfæriske harmoniske

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Vedlegg 2: Samme som ved våreksamen 2002.